

## ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИКАТОРОВ

© 2017 г. А. О. Шрубок\*, Е. И. Грушова\*\*

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

\*E-mail: rala@tut.by

\*\*E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2017 г.

Изучено влияние модификаторов, воздействующих на структурную организацию нефтяной системы и кинетику окисления нефтяного гудрона. Показано, что введение в нефтяное сырье модификаторов изменяет соотношения дисперсной фазы к дисперсионной среде, что оказывает влияние на скорость процесса окисления. Установлено, что основным фактором, определяющим эффективность модификаторов, воздействующих на структуру нефтяной системы, является природа модификатора. Максимальная концентрация модификаторов в нефтяном гудроне составляла 5.0 мас. %. Установлены зависимости константы скорости окисления от продолжительности окисления для модификаторов. Показано, что введение в нефтяной гудрон смол пиролиза бурых углей оказывает ингибирующее действие, а смола пиролиза горючих сланцев и алмазосодержащая шихта инициирует процесс окисления. Для окисленных битумов из модифицированного и немодифицированного гудрона получены зависимости, характеризующие взаимосвязь между температурой размягчения и пенетрацией. Представлено сравнение свойств различных окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья исследуемыми модификаторами в оптимальных концентрациях.

**Ключевые слова:** нефтяной гудрон, модификатор, смолы пиролиза горючих ископаемых, алмазосодержащая шихта, жидкофазное окисление, битум, кинетика окисления, константа скорости.

DOI: 10.7868/S0028242117050148

Как известно, увеличивающиеся с каждым годом нагрузки на дорожное полотно, неблагоприятные погодные условия, использование обедненного сырья для производства нефтяных битумов приводят к быстрому износу дорожного покрытия и увеличению затрат на его ремонт и обслуживание. При этом перед производителем окисленных битумов стоят важные задачи по минимизации затрат и оптимизации промышленных мощностей при производстве высококачественных окисленных битумов.

Совершенствование промышленной технологии производства окисленного битума с целью улучшения его качества может быть реализовано за счет реконструкции уже существующих установок, изменения технологических параметров производства, введения дополнительных операций по регулированию качественных показателей готового продукта, но такое решение проблемы сопряжено со значительными материальными затратами и приводит к возрастанию себестоимости окисленного битума.

С этой целью современные тенденции развития науки и технологии направлены на разработку эффективных и малозатратных способов воз-

действия на макросвойства системы за счет изменения ее микросвойств.

При производстве окисленного битума эффективным и наименее затратным способом воздействия на качественные показатели окисленных битумов является изменение макросвойств нефтяной дисперсной системы за счет применения малых количеств модифицирующих добавок на различных этапах производственного цикла [1]. Основными факторами, определяющие свойства окисленных битумов, являются групповой состав исходного сырья и технологические параметры окисления, поэтому наибольший интерес представляет способ изменения качественных показателей окисленных битумов за счет введения модификаторов в исходное сырье.

Анализ литературных данных [1–3] показал, что все модификаторы сырья процесса окисления можно разделить на следующие группы:

1. Модификаторы, проявляющие свойства катализаторов процесса окисления. К таким катализаторам можно отнести различные металлы (Zn, Sn, Al, Fe, Co), соли минеральных и органических кислот или композиции на их основе. Каталитическое действие солей металлов перемен-



ной валентности обусловлено образованием свободных радикалов, в результате их валентных превращений металлов [2]:



2. Модификаторы, воздействующие на структуру компонентов нефтяной дисперсной системы за счет регулирования фазовых переходов и изменения молекулярно-дисперсного состояния исходной нефтяной системы. К таким модификаторам относят вещества, которые по своей структуре или составу близки к компонентам нефтяной системы, например модификаторы с высоким содержанием ароматических структур (нефтепродукты, смолы) или модификаторы с высоким содержанием углерода (асфальтеносодержащие продукты, шламы каменных и бурых углей, отходы шинной промышленности и др.) [1, 3].

Поскольку нефтяные гудроны представляют собой коллоидные системы, физико-химические и механические свойства которых определяются строением, размерами и свойствами составляющих структурных элементов, наибольший интерес представляет вторая группа модификаторов.

При решении вопроса о перспективности применения в процессе окисления нефтяного гудрона новых модификаторов основными критериями являются высокая скорость окисления, энергоэффективность и рациональное ресурсопотребление в условиях обеспечения экологической безопасности. Поэтому и с научной, и с практической точек зрения важно исследовать влияние модификаторов на кинетику жидкофазного окисления нефтяного гудрона. Данные по кинетике жидкофазного окисления модифицированного гудрона необходимы для моделирования процесса, установления механизма реакций окисления в присутствии модификатора, разработки оптимального режима химико-технологического процесса.

В связи с вышеизложенным, цель данной работы состояла в исследовании кинетики жидкофазного окисления нефтяного гудрона в присутствии модификаторов, воздействующих на структурную организацию исходной нефтяной системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО “Нафтан” (Республика Беларусь) (табл. 1).

В качестве модификаторов были изучены углеродсодержащие продукты, воздействующие на нефтяную дисперсную систему (смолы пиролиза горючих ископаемых, алмазосодержащая шихта). Основные характеристики смол пиролиза представлены в табл. 2.

Согласно ТУ РБ 100056180.003–2003, алмазосодержащая шихта представляет собой порошок

Таблица 1. Характеристика гудрона производства ОАО “Нафтан”

Показатель	Значение
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	1.007
Температура н.к., °C	не ниже 450
Групповой состав, мас. %:	
асфальтены	7.54
масла	68.35
смолы	23.34
Температура размягчения по КИШ, °C	34.3
Пenetрация при 25 °C, 0.1 мм	>300

черного цвета с пикнометрической плотностью 2.6–2.7 г/см<sup>3</sup> и площадью удельной поверхности – 350–450 м<sup>2</sup>/г. Состав образца алмазосодержащей шихты, используемой в качестве модификатора, представлен в табл. 3.

Введение модифицирующей добавки в сырье в количестве 0.5–5 мас. % осуществляли диспергированием при температуре 70°C. Процесс окисления модифицированного нефтяного гудрона проводили в барботажном реакторе при температуре  $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$ , удельном расходе воздуха 1.0 дм<sup>3</sup>/(мин кг сырья) и продолжительностью окисления до 8 ч с отбором проб через каждые 2 ч.

Испытания полученных промежуточных продуктов окисления и окисленных битумов проводили в соответствии с требованиями действующего стандарта СТБ EN 12591–2010 “Битумы дорожные. Технические требования и методы испытаний”.

При температурах окисления до 270°C и малой скорости подачи воздуха, несмотря на протекающие множества химических превращений, процесс осуществляется как реакция первого порядка, однако для практического применения необходима корректировка констант скорости. Принимая за критерий завершения процесса возросшую температуру размягчения окисленного битума и считая концентрацию реагирующего вещества обратно пропорциональной температуре размягчения, суммарную константу скорости окисления гудрона рассчитывают по следующей формуле [4]:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{t_p^\tau}{t_p^0}, \quad (1)$$

где  $K$  – константа скорости;  $\tau$  – продолжительность окисления, ч;  $t_p^\tau$  – температура размягчения окисленного сырья при продолжительности окисления  $\tau$ , °C;  $t_p^0$  – температура размягчения исходного сырья, °C.

Таблица 2. Характеристика смол пиролиза горючих ископаемых

Показатель	Смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	Смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения	Тяжелая нефтяная пиролизная смола
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	0.9412	0.8964	1.0306
Содержание не растворяющихся в толуоле веществ, мас. %	0.095	0.08	19.8
Зольность пека, мас. %	1.1	0.03	—
Температура н.к., °C	75	66	185
Фракционный состав, мас. %:			
— легкая фракция (н.к. —180°C)	4.1	13.2	57.1
— фенольная фракция (180–200°C)	2.2	5.1	(н.к.—250)
— нафталиновая фракция (200–227°C)	4.6	3.6	8.7
— поглотительная фракция (227–270°C)	9.8	16.4	(250–350)
— антраценовая фракция (270–360°C)	38.6	21.0	34.2
— пек	37.6	39.9	(более 350)
Содержание фенолов, мас. %	7.0	3.7	3.0

Влияние модифицирующих добавок на скорость процесса окисления оценивали с помощью показателя эффекта процесса (Э) [5]:

$$\text{Э} = \frac{K}{K_0}, \quad (2)$$

где  $K_0$  — константа скорости окисления немодифицированного гудрона,  $\text{ч}^{-1}$ ;  $K$  — константа скорости окисления модифицированного гудрона,  $\text{ч}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства нефтяной дисперсной системы зависят от соотношения дисперсионной среды и дисперсной фазы, которое можно изменить за счет введения дополнительного количества той или другой среды. Исследованные в данной работе смолы пиролиза горючих ископаемых, по своему химическому составу близки к дисперсионной среде, а алмазосодержащая шихта, содержащая углеродные частицы — к частицам дисперсной фазы.

Ранее было установлено [6], что малое количество тяжелой нефтяной смолы пиролиза инициирует процесс окисления и этот эффект возрастает с увеличением количества введенной модифицирующей добавки. Зависимости эффекта процесса (Э) от продолжительности окисления представлены на рис. 1.

Изменение суммарной константы скорости окисления нефтяного гудрона в присутствии тяжелой нефтяной пиролизной смолы в зависимости от продолжительности окисления показано на рис. 1а. Согласно полученным зависимостям, введение смолы в количестве 5 мас. % увеличивает скорость процесса окисления в начальный момент времени

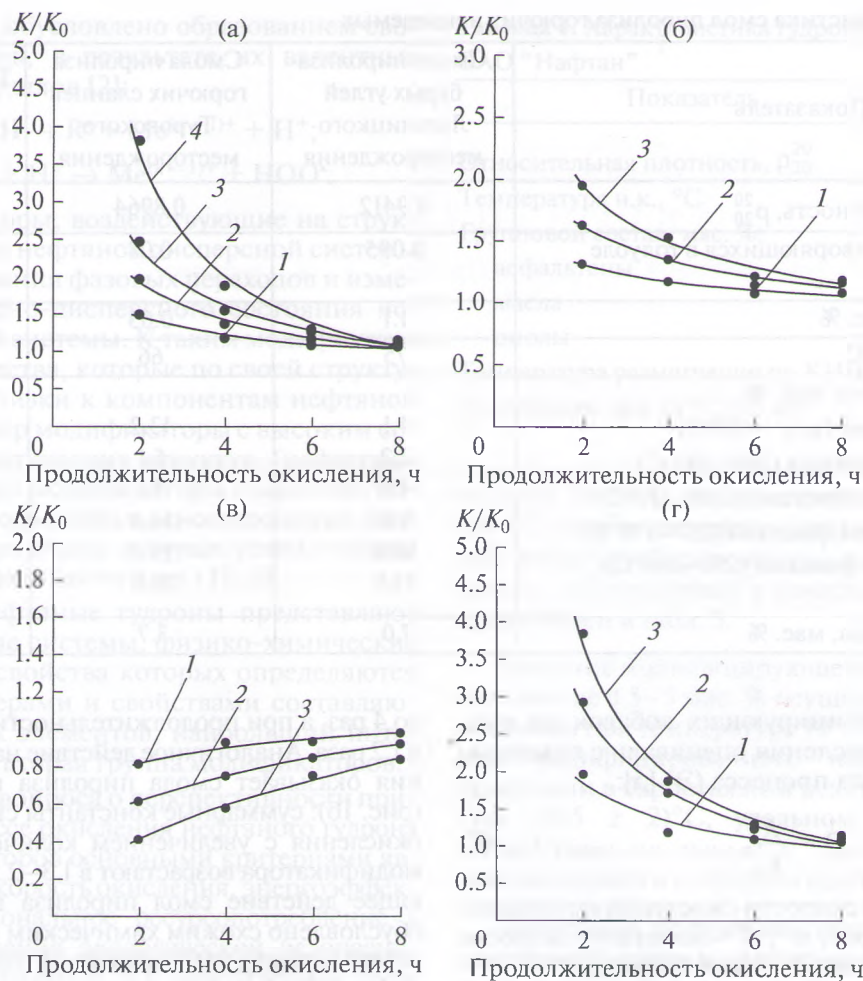
до 4 раз, а при продолжительности окисления 8 ч — в 1.2 раза. Аналогичное действие на процесс окисления оказывает смола пиролиза горючих сланцев (рис. 1б): суммарные константы скорости процесса окисления с увеличением количества введенного модификатора возрастают в 1.3–2.2 раз. Иницирующее действие смол пиролиза горючих сланцев обусловлено схожим химическим составом жидких углеводородов, выделенных из горючих сланцев, и нефтяной смолы.

Существенно отличается влияние на процесс окисления смолы пиролиза бурых углей (рис. 1в): скорость процесса окисления нефтяного гудрона уменьшается с возрастанием количества введенного модификатора. Например, при введении смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения

Таблица 3. Свойства алмазосодержащей шихты

Показатель	Значение
Пикнометрическая плотность, $\text{г/см}^3$	2.6
Элементный состав, мас. %:	
углерод, в том числе:	89.99
аморфный	16.70
кристаллический	73.29
кислород	7.92
кремний	0.02
хлор	0.13
кальций	0.11
железо	0.09
медь	1.74





**Рис. 1.** Зависимость эффекта процесса окисления модифицированного гудрона от продолжительности окисления: а) тяжелая нефтяная пиролизная смола: 1, 2, 3, 4 — окисленный битум из нефтяного гудрона, содержащего 0.5, 1.5, 3.0 и 5.4 мас. % модификатора соответственно; б) смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения: 1, 2, 3 — окисление нефтяного гудрона, содержащего 1.5, 3.0 и 5.0 мас. % модификатора соответственно; в) смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения: 1, 2, 3 — окисление нефтяного гудрона, содержащего 1.5, 3.0 и 5.0 мас. % модификатора соответственно; г) алмазосодержащая шихта: 1, 2, 3 — окисление нефтяного гудрона, содержащего 0.06, 0.15 и 0.22 мас. % модификатора соответственно.

в количестве 3.0 мас. % константа скорости процесса снижается в 1.6 раз в начале окисления. Из этого следует, что данный модификатор ингибирует процесс окисления. Этот эффект положительно влияет на такой качественный показатель получаемых нефтяных битумов, как стойкость к термоокислительному старению [7].

Разностороннее действие исследуемых в качестве модификаторов смол пиролиза горючих ископаемых на кинетику процесса обусловлено химической природой смолы (табл. 2). Так, смолы пиролиза бурых углей содержат более 7.0 мас. % фенолсодержащие соединения, а смолы пиролиза нефтяного сырья и горючих сланцев характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов и низким содержанием фенольных соединений. Как известно [8], фенолсодержащие и непредельные соединения ингибируют процесс

радикального окисления, а ароматические соединения активируют перераспределение компонентов нефтяной дисперсной системы, увеличивая ее степень дисперсности, т.к. возрастает поверхность контакта кислорода с соединениями нефтяной дисперсной системы, поэтому наличие таких соединений в сырье оказывает влияние и на скорость процесса получения битумов. Характер и вид кривой эффекта процесса окисления от продолжительности окисления предопределяется природой и структурно-групповым составом модификатора.

В качестве модификатора, воздействующего на твердую дисперсную фазу нефтяного сырья, была исследована алмазосодержащая шихта [9]. Согласно рис. 1г, введение в гудрон в качестве модификатора высокодисперсной углеродсодержащей добавки позволяет интенсифицировать процесс окисления: константа скорости процесса окисления



нефтяного гудрона в присутствии малых количеств алмазосодержащей шихты (до 0.22 мас. % на сырье) возрастает до 3.8 раз в начальный момент времени и в 1.2 раза при продолжительности окисления 8 ч. Интенсифицирующее действие на процесс окисления алмазосодержащей шихтой, по-видимому, обусловлено как введением дополнительных центров образования дисперсной фазы (углеродного ядра), так и проявлением каталитических свойств металлов переменной валентности, входящих в состав алмазосодержащей шихты (табл. 3).

Полученные ранее зависимости эксплуатационных свойств битума от продолжительности окисления [6, 7, 9, 10] и зависимости эффекта процесса окисления, представленные на рис. 1, позволили установить оптимальные концентрации исследуемых модификаторов (содержание нефтяной пиролизной смолы — 1.5 мас. %, смолы пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения — 3.0 мас. %, алмазосодержащей шихты — 0.15 мас. %) и оптимизировать процесс окисления.

К числу важных качественных показателей окисленных битумов, характеризующих их товарные свойства, относятся температура размягчения и пенетрация. На рис. 2 представлены зависимости температуры размягчения от пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного и немодифицированного нефтяного гудрона при температуре  $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$ , удельном расходе воздуха  $1.0 \text{ дм}^3/(\text{мин кг сырья})$  и продолжительности окисления 8 ч.

Анализ зависимостей пенетрации от температуры размягчения окисленных битумов, полученных из модифицированного нефтяного гудрона смолами пиролиза нефтяного сырья и горючих сланцев, алмазосодержащей шихтой (рис. 2), показал, что при одинаковой температуре размягчения битумы обладают большей пенетрацией, чем окисленные битумы из немодифицированного гудрона. Полученные экспериментальные значения температуры размягчения, пенетрации, индекса пенетрации и температура хрупкости характеризуют эксплуатационные свойства окисленных битумов. Анализ значений этих параметров показал, что в результате окисления образуются битумы типа “золь-гель”, которые обладают высокой температурой размягчения и эластичностью.

Для более полной характеристики воздействия модификаторов на физико-химические свойства получаемых битумов были определены относительные характеристики качественных показателей к показателям битума, полученного из немодифицированного гудрона. В табл. 4 приведены физико-химические свойства окисленных битумов, полученных из немодифицированного сырья и сырья, содержащего в оптимальной концентрации модификатор, в одинаковых условиях проведения процесса: температура  $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$ , удельный расход

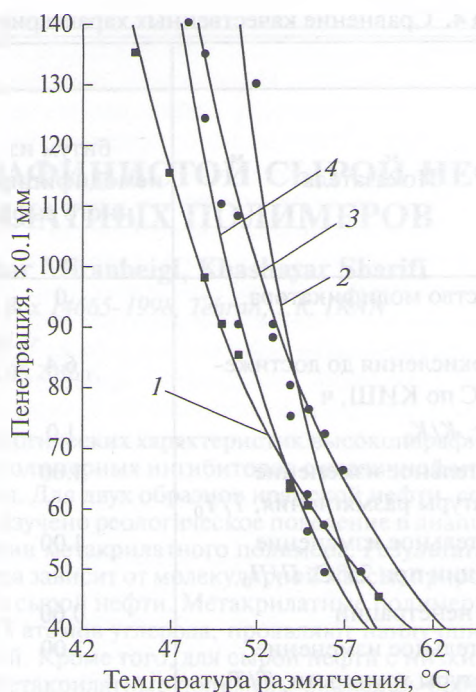


Рис. 2. Зависимость пенетрации от температуры размягчения окисленных битумов

1 — окисленный битум из немодифицированного нефтяного гудрона, 2, 3, 4 — окисленный битум из нефтяного гудрона, содержащего в оптимальной концентрации модификатор: тяжелую нефтяную пиролизную смолу (1.5 мас. %), смолу пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения (3.0 мас. %) и алмазосодержащую шихту (0.15 мас. %) соответственно.

воздуха  $1.0 \text{ дм}^3/(\text{мин кг сырья})$ , продолжительность окисления — 8 ч.

Сопоставление качественных характеристик окисленных битумов из модифицированного сырья показало, что использование смол пиролиза горючих сланцев, тяжелой нефтяной смолы в качестве модификаторов позволяет получать окисленные битумы с более низкой температурой хрупкости и высокой дисперсностью по сравнению с битумом из немодифицированного нефтяного гудрона. Введение в сырье смол пиролиза бурых углей улучшает термоокислительную стабильность получаемых битумов при одинаковых технологических параметрах процесса окисления. Применение смол пиролиза бурых углей, ингибирующих процесс окисления, представляет важный практический интерес для получения термостабильных битумов, однако вводить модификаторы на основе смол пиролиза бурых углей необходимо непосредственно в окисленный битум.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в нефтяное сырье модификаторов, воздействующих на структуру нефтяной дисперсной системы, приводит к изменению скорости

Таблица 4. Сравнение качественных характеристик окисленных битумов

Показатель	Модификатор				
	битум из немодифицированного сырья	битумы, полученные из модифицированного сырья			
		тяжелая нефтяная смола пиролиза	смола пиролиза горючих сланцев *	смола пиролиза бурых углей **	алмазосодержащая шихта
Количество модификатора, мас. %.	0	1.5	3.0	1.5	0.15
Время окисления до достижения 46°C по КИШ, ч	6.4	5.2	5.6	6.6	4.6
Эффект, $K/K_0$	1.0	2.0	1.6	0.9	2.8
Относительное изменение температуры размягчения, $T/T_0$	1.00	1.02	1.04	0.97	1.02
Относительное изменение пенетрации при 25°C, $P/P_0$	1.00	0.93	1.13	1.09	0.86
Индекс пенетрации	0.60	0.30	1.20	1.00	-0.30
Относительное изменение температуры хрупкости, $T/T_0$	1.00	1.22	0.55	1.07	1.78
Дисперсность	0.20	0.39	0.25	0.22	0.27
Остаточная пенетрации после 5 ч прогрева, %	72.0	82.0	75.0	75.5	76.0

$K_0, T_0, P_0$  — для немодифицированного гудрона;  $K, T, P$  — для модифицированных гудронов

\* Туровское месторождение.

\*\* Лельчицкое месторождение.

процесса окисления за счет изменения соотношения дисперсной фазы к дисперсионной среде. Зависимости константы скорости окисления от продолжительности процесса в случае окисления нефтяного гудрона, содержащего в качестве модификаторов смолы пиролиза горючих ископаемых, позволили установить, что введение смол пиролиза бурых углей приводит к снижению скорости процесса (константы скорости уменьшаются в 1.6 раз), а смол пиролиза нефтяного сырья и горючих ископаемых — к возрастанию скорости процесса окисления (константы скорости увеличиваются в 1.3–4.0 раз). Разнонаправленное действие смол пиролиза горючих ископаемых обусловлено их химической природой: смолы пиролиза бурых углей содержат большое количество фенолов и непредельных соединений, способных ингибировать процесс окисления.

Установлено, что введение в нефтяной гудрон модификаторов до 5.0 мас. %, воздействующих на структурную организацию нефтяных систем, при одинаковых условиях проведения процесса окисления приводит к существенному изменению качественных показателей конечных продуктов окисления, что может быть использовано для получения окисленных битумов с улучшенными ка-

чественными показателями без внесения изменений в технологию процесса окисления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кемалов А.Ф. Дис. ... докт. техн. наук., Казанский государственный технологический университет. Казань, 2005. 363 с.
2. Володин Ю.А. Дис. ... канд. техн. наук. М., РГУ химии нефти и газа им. И. М. Губкина, 1993. 161 л.
3. Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. СПб.: Синтез. 2005. 154 с.
4. Мадумарова З.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара, СамГТУ, 2006. 145 с.
5. Евдокимова Н.Г., Лобанов В.В., Жирнов Б.С., Семенов Е.М., Вольман Ю.Х., Гизатуллин Р.Р., Шаульский Ю.М. // Пат. РФ 2119523; дата публ. 27.09.1998.
6. Шрубок А.О., Грушова Е.И., Жибуль И.Т., Фарафонов В.Н., Шариф А.С. // Природопользование: сборник научных трудов. 2013. Вып. 23. С. 216.
7. Shrubok A.O., Grushova E.I. // Petroleum chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 346. [Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 383].
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
9. Шрубок А.О., Грушова Е.И., Пасько Т.Н. // Труды БГТУ. 2013. № 4. С. 13.
10. Шрубок А.О. // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 3. С. 149.